

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日  
Date of Application:

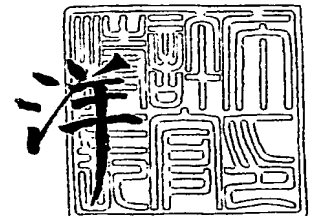
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 9 2 1 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 3 9 2 1 7 2 ]

出 願 人                      ダイキン工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 2 0 5 9

【書類名】 特許願  
【整理番号】 JP-14291  
【提出日】 平成15年11月21日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08J 7/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
    【氏名】 田中 宏幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
    【氏名】 野口 剛  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内  
    【氏名】 東野 克彦  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002853  
    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100065226  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 朝日奈 宗太  
    【電話番号】 06-6943-8922  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098257  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 佐木 啓二  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117112  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 秋山 文男  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 001627  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0315433

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部に、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびそれらの複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物からなるコーティング膜を有するシール材。

## 【請求項 2】

軟質材料が、エラストマーである請求項1記載のシール材。

## 【請求項 3】

軟質材料が、フッ素系高分子材料である請求項1記載のシール材。

## 【請求項 4】

軟質材料が、フッ素ゴムである請求項1、2または3記載のシール材。

## 【請求項 5】

コーティング膜の膜厚が、0.005～1  $\mu\text{m}$ である請求項1、2、3または4記載のシール材。

## 【請求項 6】

JIS K5600の基盤目テープ試験(1mm角/100目)にて測定される軟質材料とコーティング膜との剥離数が50/100以下となる密着度で、軟質材料とコーティング膜が密着している請求項1、2、3、4または5記載のシール材。

## 【請求項 7】

下記条件で $\text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ のそれぞれのプラズマを照射した時の重量減少率が、全て1重量%以下である請求項1、2、3、4、5または6記載のシール材。

## 記

サンプル: 厚さ2mm、10mm×35mmのシート

照射条件:

$\text{O}_2$ 、 $\text{CF}_4$ プラズマ	ガス流量	16 SCCM
	圧力	20 Torr
	出力	800 W
	照射時間	30 分
$\text{NF}_3$ プラズマ	$\text{NF}_3/\text{Ar}$	1 SLM/1 SLM
	圧力	3 Torr
	照射時間	2 時間
	温度	150 $^{\circ}\text{C}$

## 【請求項 8】

コーティング膜が、真空成膜法により成膜される請求項1、2、3、4、5、6または7記載のシール材。

## 【請求項 9】

真空成膜法が、イオンプレーティング法である請求項8記載のシール材。

## 【請求項 10】

請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載のシール材を有する液晶・半導体製造装置。

## 【請求項 11】

ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部を、イオンプレーティング法により、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびそれらの複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物でコーティングする工程を有するシール材の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】表面コーティングされたシール材

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、表面コーティングされたシール材に関し、軟質基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、耐薬品性、耐プラズマ性、非粘着性を高めたシール材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

軟質材料は、自動車工業、半導体工業、化学工業などの分野において、シール材として一般的に使用されている。しかし、これらのシール材は、各種装置に密接に接触させて使用するため、長期間の使用により、シール材が装着された装置等に固着し、シール材の脱着を困難にしたり、動的な箇所においては、装置の動作に悪影響を及ぼす等の問題がある。このようなシール材の固着を防ぐために、シール材の表面に非粘着性を付与することが要求される。非粘着性を付与する方法としては、固体潤滑剤などのフィラーを添加する方法があるが、成形品のスキン層を取り除かなければ、効果が出ないため用途が限定されることや、軟質材料の強度、硬度、シール性といった特性に与える影響も大きい。

## 【0003】

また、半導体製造工程においては、絶縁膜や金属配線薄膜形成工程に使用されるCVD装置中の、種々の連結部分や可動部分に封止のためにシール材が使用されている。これらのシール材には、シール性、非固着性だけではなく、プロセスの微細化や基板ウェハの大型化により、高密度( $10^{12} \sim 10^{13} / \text{cm}^3$ )のプラズマ処理条件に耐えられること、および極めて精密な加工が要求される半導体を汚染しないことが要求される。このような要求に対応できるシール材としては、主に架橋性のフッ素系エラストマーおよびシリコン系エラストマーが採用されており、さらに、これらのエラストマーに耐プラズマ性を付与する方法として、プラズマ遮蔽効果のあるフィラーをエラストマーに充填する方法が一般的に知られている(例えば、特許文献1参照)。

## 【0004】

しかし、これらのフィラーが充填されたエラストマー材料においても、プラズマに暴露されることにより、徐々にエラストマーが劣化し、充填されていた耐プラズマ性を付与するフィラーが脱落してしまう。該フィラーが脱落することでパーティクルの発生につながる他、エラストマー材料の耐プラズマ性が低下するため、長期的にみれば、十分なものではない。また、耐(酸素)プラズマ性および固着性の改良の目的で、架橋可能な含フッ素エラストマーを含む組成物からなる基材の表面の少なくとも一部に、ダイヤモンドライクカーボンを設けてなるシール材が開示されており(例えば、特許文献2参照)、さらに、固着性の改良、すべり性付与の目的でゴム基材の表面にダイヤモンドライクカーボンを設けてなるシール材(例えば、特許文献3、4または5参照)が開示されている。しかし、これらの方法では、耐プラズマ性、特に酸素系のプラズマに対する耐性が低い。

## 【0005】

従って、ゴム基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、表面が非粘着性であり、かつ耐薬品性、耐プラズマ性を有するシール材はいまだ知られていない。

## 【0006】

【特許文献1】国際公開第03/051999号パンフレット

【特許文献2】特開2003-165970号公報

【特許文献3】特開2002-47479号公報

【特許文献4】特開2002-47480号公報

【特許文献5】特開2002-48240号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、表面コーティングされたシール材に関し、軟質基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、耐薬品性、耐プラズマ性を高めたシール材に関する。

ル性を保ちつつ、非粘着性、耐薬品性、耐プラズマ性を高めたシール材を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明は、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部に、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびそれらの複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物からなるコーティング膜を有するシール材に関する。

【0009】

軟質材料が、エラストマーであることが好ましい。

【0010】

軟質材料が、フッ素系高分子材料であることが好ましい。

【0011】

軟質材料が、フッ素ゴムであることが好ましい。

【0012】

コーティング膜の膜厚が、0.005～1μmであることが好ましい。

【0013】

JIS K5600の碁盤目テープ試験(1mm角/100目)にて測定される軟質材料とコーティング膜との剥離数が50/100以下となる密着度で、軟質材料とコーティング膜が密着していることが好ましい。

【0014】

下記条件でO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、NF<sub>3</sub>のそれぞれのプラズマを照射した時の重量減少率が、全て1重量%以下であることが好ましい。

【0015】

記

サンプル: 厚さ2mm、10mm×35mmのシート

照射条件:

O <sub>2</sub> 、CF <sub>4</sub> プラズマ	ガス流量	16SCCM
	圧力	20mTorr
	出力	800W
	照射時間	30分
NF <sub>3</sub> プラズマ	NF <sub>3</sub> /Ar	1SLM/1SLM
	圧力	3Torr
	照射時間	2時間
	温度	150℃

コーティング膜が、真空成膜法により成膜されることが好ましい。

【0016】

真空成膜法が、イオンプレーティング法であることが好ましい。

【0017】

また、本発明は、前記シール材を有する液晶・半導体製造装置に関する。

【0018】

さらに、本発明は、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部を、イオンプレーティング法により、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびそれらの複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物でコーティングする工程を有するシール材の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明のシール材は、表面に非常に薄いコーティング層を有するため、軟質基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、耐薬品性、耐プラズマ性、非粘着性を高めたシール材を提供することが可能となる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0020】**

本発明は、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部に、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびその複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物からなるコーティング膜を有するシール材に関する。

**【0021】**

本発明で使用される軟質材料は、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である。ショアD硬度は、65以下であることが好ましく、ショアA硬度は、50～100であることが好ましい。ショアD硬度が、75を超えると、軟質材料とは言い難く、硬すぎてシール材としては不適であり、ショアA硬度が40未満であると、柔らかすぎて、適正なシール力が得られにくい傾向がある。軟質材料としては、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100のものであれば、特に限定はされないが、たとえば、フッ素樹脂やフッ素ゴムなどのフッ素系高分子材料、フロロシリコンゴム、シリコンゴム、NBR、EPDMなどがあげられ、これらの中でも、フッ素系高分子材料が好ましく、フッ素ゴムがより好ましい。

**【0022】**

フッ素ゴムとしては、従来からシール材用、とくに半導体製造装置のシール材に用いられているものであれば、とくに制限はなく、例えば、フッ素ゴム(a)、熱可塑性フッ素ゴム(b)、およびこれらのフッ素ゴムからなるゴム組成物などがあげられる。

**【0023】**

フッ素ゴム(a)としては、非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)およびパーフルオロフッ素ゴム(a-2)があげられる。

**【0024】**

熱可塑性フッ素ゴム(b)としては、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのそれぞれの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)、およびエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)があげられる。

**【0025】**

非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)としては、ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン(TFE)/プロピレン系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン(TFE)/プロピレン/ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)系フッ素ゴム、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)/ビニリデンフルオライド(VdF)系フッ素ゴム、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)/テトラフルオロエチレン(TFE)系フッ素ゴム、フルオロシリコン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

**【0026】**

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとは、ビニリデンフルオライド45～85モル%

と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体55～15モル%とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。好ましくは、ビニリデンフルオライド50～80モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体50～20モル%とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。

#### 【0027】

ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体があげられる。これらをそれぞれ単独で、または、任意に組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) が好ましい。

#### 【0028】

具体的なゴムとしては、VdF-HFP系ゴム、VdF-HFP-TFE系ゴム、VdF-CTFE系ゴム、VdF-CTFE-TFE系ゴムなどがある。

#### 【0029】

テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴムとは、テトラフルオロエチレン45～70モル%、プロピレン55～30モル%からなり、さらにテトラフルオロエチレンとプロピレンの合計量に対して、架橋部位を与える単量体0～5モル%含有する含フッ素共重合体をいう。

#### 【0030】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば特公平5-63482号公報、特開平7-316234号公報に記載されているようなパーフルオロ (6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン) やパーフルオロ (5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン) などのヨウ素含有単量体、特開平4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平4-505345号公報、特開平5-500070号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられる。

#### 【0031】

これらの非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) は、常法により製造することができる。

#### 【0032】

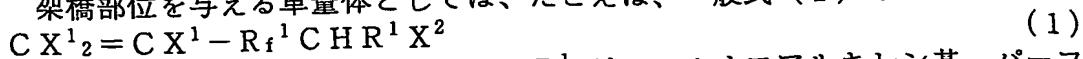
パーフルオロフッ素ゴム (a-2) としては、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) /架橋部位を与える単量体からなるものなどがあげられる。テトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の組成は、50～90/10～50モル%であることが好ましく、より好ましくは、50～80/20～50モル%であり、さらに好ましくは、55～70/30～45モル%である。また、架橋部位を与える単量体は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の合計量に対して、0～5モル%であることが好ましく、0～2モル%であることがより好ましい。

#### 【0033】

この場合のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) としては、たとえばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

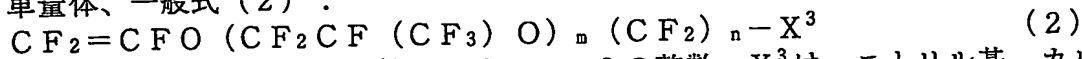
#### 【0034】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式 (1) :



(式中、 $X^1$  は、H、Fまたは $CH_3$ 、 $R^1_f$  は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基

、 $R^1$ は、Hまたは $CH_3$ 、 $X^2$ は、ヨウ素または臭素)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(2):



(式中、 $m$ は、0~5の整数、 $n$ は、1~3の整数、 $X^3$ は、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、臭素基)で表される単量体などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

#### 【0035】

このヨウ素、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、臭素基が、架橋点として機能することができる。

#### 【0036】

パーフルオロフッ素ゴム(a-2)は、常法により製造することができる。

#### 【0037】

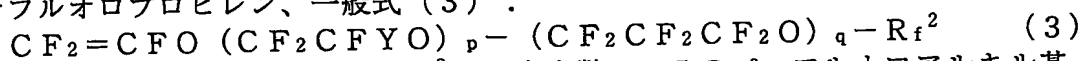
かかるパーフルオロフッ素ゴム(a-2)の具体例としては、国際公開97/24381パンフレット、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報などに記載されているフッ素ゴムなどがあげられる。

#### 【0038】

つぎに、熱可塑性フッ素ゴム(b)である、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)について説明する。

#### 【0039】

まず、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、重合体に柔軟性を付与し、ガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下である。その構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(3):



(式中、 $Y$ は、Fまたは $CF_3$ 、 $R_f^2$ は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、 $p$ は、0~5の整数、 $q$ は、0~5の整数)で表されるパーフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

#### 【0040】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロプロテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

#### 【0041】

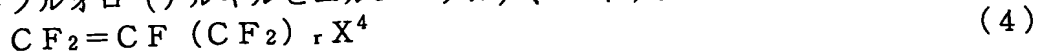
エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/架橋部位を与える単量体からなるエラストマー性ポリマー鎖があげられる。テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の組成は、50~85/50~15モル%であり、架橋部位を与える単量体が、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の合計量に対して、0~5モル%であることが好ましい。

#### 【0042】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式(1)、一般式(2)で表されるような単量体などがあげられる。

#### 【0043】

つぎに、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(4):





(式中、 $r$  は、1～10の整数、 $X^4$  は、FまたはCl)で表される化合物、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィンなどがあげられる。

【0044】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位と同様のものがあげられる。

【0045】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン85～100モル%、および一般式(5)：



(式中、 $R_f^3$  は、 $R_f^4$  または $-OR_f^4$ であり、 $R_f^4$  は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)で表される化合物0～15モル%からなる非エラストマー性ポリマー鎖があげられる。

【0046】

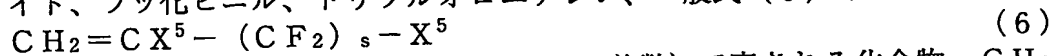
つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)について説明する。

【0047】

この場合のエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)について説明したものと同一でよい。

【0048】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位としては、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、一般式(6)：



(式中、 $X^5$  は、HまたはF、 $s$  は、1～10の整数)で表される化合物、 $CH_2=C(CF_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィンなどがあげられる。

【0049】

また、これらの単量体と共重合可能なエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、アクリル酸などの単量体も共重合成分として用いることができる。

【0050】

つぎに、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)について説明する。

【0051】

含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)におけるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントはガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下のポリマー鎖である。

【0052】

また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む。この場合のパーハロオレフィン以外の構成単位としては、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)のパーハロオレフィン以外の構成単位と同じものがあげられる。

【0053】

含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前述した含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)または(b-2)における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。

【0054】

熱可塑性フッ素ゴム(b)は、1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

【0055】

そこで、熱可塑性フッ素ゴム(b)の製造方法としては、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含

フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【0056】

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【0057】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる。たとえば、実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーハロオレフィンと、要すれば硬化部位を与える単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下、乳化重合を行なう方法があげられる。使用するジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカンおよび1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンがあげられる。これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロプロパンが好ましい。ジヨウ素化合物の添加量は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント全重量に対して、0.01~1重量%であることが好ましい。

【0058】

このようにして得られるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの末端部分はパーハロ型となっており、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

【0059】

本発明におけるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものでよい。これらの開始剤には有機および無機の過氧化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【0060】

こうして得られるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの数平均分子量は、得られる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体へ柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から、5,000~750,000であることが好ましく、20,000~400,000であることがより好ましい。

【0061】

ついで、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントへのブロック共重合は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント用に変えることにより行なうことができる。

【0062】

得られる非エラストマー性セグメントの数平均分子量は、1,000~1,200,000が好ましく、より好ましくは3,000~600,000である。

【0063】

こうして得られる熱可塑性フッ素ゴム（b）は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの両側に非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが結合したポリマー分子、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの片側に非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが結合したポリマー分子を主体とするものである。

## 【0064】

また、得られる熱可塑性フッ素ゴム (b) (含フッ素多元セグメント化ポリマー) の耐熱性という点から、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は、150℃以上であることが好ましく、200～360℃であることがより好ましい。

## 【0065】

本発明においては、前述のようなフッ素ゴム (a) と熱可塑性フッ素ゴム (b) とからなる組成物を用いることもできる。

## 【0066】

本発明に使用される架橋剤としては、採用する架橋系によって適宜選定すればよい。架橋系としてはポリアミン架橋系、ポリオール架橋系、パーオキサイド架橋系、イミダゾール架橋系のいずれも採用できる。また、トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系なども採用できる。

## 【0067】

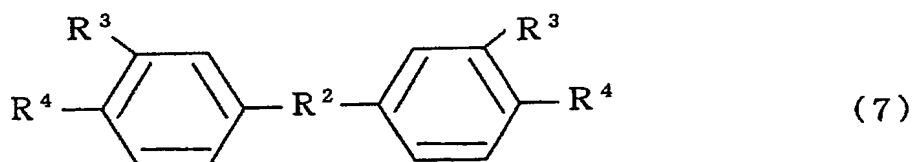
架橋剤としては、ポリオール架橋系では、たとえば、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキサイド架橋系では、たとえば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が、ポリアミン架橋系では、たとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。

## 【0068】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば一般式 (7) :

## 【0069】

## 【化1】

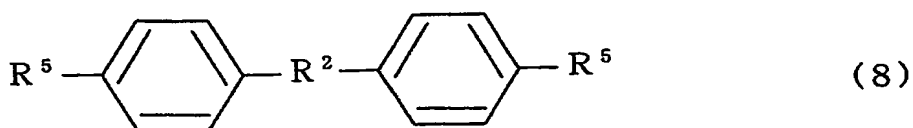


## 【0070】

(式中、 $\text{R}^2$  は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、一方が  $-\text{NH}_2$  であり他方が  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  または  $-\text{SH}$ 、好ましくは  $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  のいずれも  $-\text{NH}_2$  である) で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、一般式 (8) :

## 【0071】

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^2$  は前記と同じ、 $\text{R}^5$  は  $-\text{C} \begin{matrix} \text{=NH} \\ \text{<NHNH}_2 \end{matrix}$

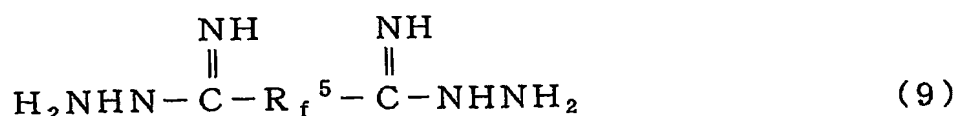
または  $-\text{C} \begin{matrix} \text{=NOH} \\ \text{<NH}_2 \end{matrix}$  )

## 【0072】

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、一般式(9)または一般式(10):

【0073】

【化3】

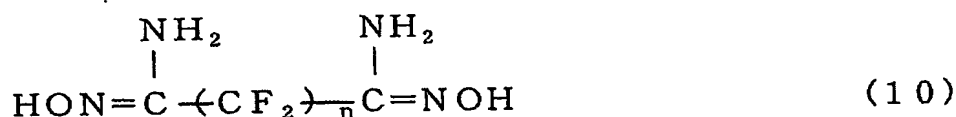


【0074】

(式中、 $\text{R}_f^5$ は、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基)、

【0075】

【化4】



【0076】

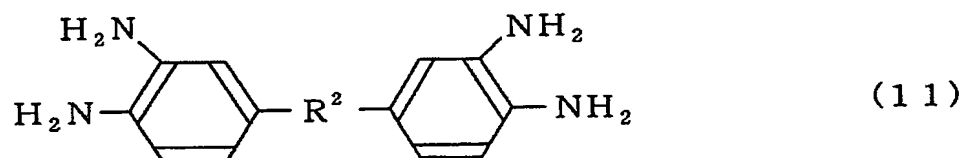
(式中、 $n$ は、1~10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、前記フッ素ゴムが有するカルボキシ基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

【0077】

特に好ましい架橋剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基を有する化合物、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基を有する化合物、または一般式(11):

【0078】

【化5】



【0079】

(式中、 $\text{R}^2$ は前記と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3,4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3,4-ジアミノフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

【0080】

イミダゾール架橋系の架橋剤としては、一般式(11)に示される化合物などがあるが、耐熱性の点で、イミダゾール環上に置換基を有するものが好ましく、具体的には、2,2-ビス-[3-アミノ-4-(N-メチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[3-アミノ-4-(N-エチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[3-アミノ-4-(N-プロピルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[3-アミノ-4-(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[3-アミノ-4-(N-パーフルオロフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどである。

ルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-アミノ-4-(N-ベンジルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。しかし、これらに限られるものではない。

#### 【0081】

架橋剤の添加量は、エラストマー100重量部に対して、0.01~10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。架橋剤が、0.01重量部より少ないと、架橋度が不足するため、含フッ素成形品の性能が損なわれる傾向があり、10重量部をこえると、架橋密度が高くなりすぎるため架橋時間が長くなる傾向があることに加え、経済的にも好ましくない。

#### 【0082】

ポリオール架橋系の架橋助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの架橋に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえば、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリドなどの4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの1官能性アミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

#### 【0083】

パーオキサイド架橋系の架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリス(ジアリルアミン-s-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N,N,N',N'-テトラアリルテトラフタリド、N,N,N',N'-テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートなどがあげられる。これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

#### 【0084】

架橋助剤の添加量は、エラストマー100重量部に対して、0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。架橋助剤が、0.01重量部より少ないと、架橋時間が実用に耐えないほど長くなる傾向があり、10重量部をこえると、架橋時間が速くなり過ぎることに加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向がある。

#### 【0085】

さらに、強度、硬度、シール性の点から、カーボンブラック、金属酸化物などの無機フィラー、エンジニアリング樹脂粉末などの有機フィラーなどの充填材を添加することが好ましい。具体的には、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどがあげられ、有機フィラーとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド構造を有するイミド系フィラー；ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオキシベンゾエートなどをあげることができるが、これらの中でも、耐熱性、耐プラズマ性の点から、酸化アルミニウム、ポリイミドを添加することが好ましい。

#### 【0086】

これらの充填材の添加量は、架橋性エラストマー100重量部に対して、1~50重量部であることが好ましく、5~20重量部であることがより好ましい。充填材の添加量が、1重量部未満であると、ほとんど充填材としての効果が期待できない傾向があり、50重量部をこえると、非常に高硬度となり、シール材として適さない傾向にある。

#### 【0087】

また、加工助剤、顔料、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

**【0088】**

本発明のシール材は、ショアD硬度が75以下であり、かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部を金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、およびそれらの複合物からなる群より選ばれる1つ以上の金属または金属化合物でコーティングすることにより得られる。

**【0089】**

金属としては、アルミニウム、シリコン、チタン、イットリウムなどがあげられ、それぞれの酸化物、窒化物、炭化物があげられる。これらの中でも、材料価格、取り扱い性、耐プラズマ性の点から、アルミニウム、アルミナが好ましい。

**【0090】**

金属または金属化合物からなるコーティング膜の厚さは、0.005～1 $\mu$ mであることが好ましく、0.005～0.5 $\mu$ mであることがより好ましい。コーティング膜の厚さが、0.005 $\mu$ m未満であると、非固着性、耐プラズマ性といった特性が充分でない傾向があり、1 $\mu$ mをこえると、シール材の変形に追従できないため、表面に耐プラズマ性を悪化させるような亀裂を生じる傾向がある。

**【0091】**

金属または金属化合物からなるコーティング膜の成膜方法としては、真空成膜法が使用される。真空成膜法としては、イオンプレーティング法、スパッタ法、CVD法、蒸着法などがあげられるが、これらの中でも、コーティング膜の密着性の点、低温での加工が可能である点、コーティング用の蒸発材料の入手が容易な点、窒化物・炭化物の加工も可能であるといった点から、イオンプレーティング法が好ましく、その中でも、ホローカソードプラズマガンを使用するイオンプレーティング法がより好ましい。

**【0092】**

イオンプレーティング法による成膜条件としては、軟質基材の種類、膜種、および目的の膜厚により適宜設定すればよいが、成膜速度としては、0.1～5nm/秒が好ましく、0.3～2nm/秒がより好ましい。成膜速度が、0.1nm/秒未満であると、目的の膜厚を得るのに多大な時間を要する傾向にあり、5nm/秒をこえると、コーティング面が荒れやすく、膜厚の制御が困難となる傾向にある。

**【0093】**

また、コーティングする前に、基材表面をプラズマアッシングなどにより表面処理することが、コーティング層の密着性を高める上で好ましい。

**【0094】**

さらに、金属または金属化合物からなるコーティング膜を複数層にすることもできる。例えば、第一層として、アルミニウム、第二層として、金の2層からなるコーティング膜などをあげることができる。このように複数層にすることで、直接、軟質基材に密着させることが困難であった金属または金属化合物によるコーティングや非常に高価であるコーティング材料の使用量を最小限におさえることができる。

**【0095】**

本発明のシール材の軟質材料と金属または金属化合物からなるコーティング膜は、JISK5600の碁盤目テープ試験(1mm角/100目)にて測定される軟質材料とコーティング膜との剥離数が50/100以下となる密着度で密着していることが好ましく、5/100以下であることがより好ましい。剥離数が、50/100をこえると、軽い摩擦によってもコーティング膜が剥離する傾向がある。また、碁盤目テープ試験に用いられるテストピースは、シール材に使用される軟質材料およびコーティング膜からなるシート(厚さ2mm、15mm×15mm)に所望の厚さのコーティング膜を施したものである。

**【0096】**

本発明のシール材は、下記条件下で、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、NF<sub>3</sub>プラズマをそれぞれ照射した

時の重量減少率が、全て1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。重量減少率が、1重量%を超えると、コーティング膜によるプラズマの遮蔽効果がほとんど無い傾向がある。

## 【0097】

## 記

サンプル：厚さ2mm、10mm×35mmのシート

照射条件：

O <sub>2</sub> 、CF <sub>4</sub> プラズマ	ガス流量	16SCCM
	圧力	20mTorr
	出力	800W
	照射時間	30分
NF <sub>3</sub> プラズマ	NF <sub>3</sub> /Ar	1SLM/1SLM
	圧力	3Torr
	照射時間	2時間
	温度	150℃

## 【0098】

本発明の、軟質基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、非粘着性、耐薬品性、耐プラズマ性を有するシール材は、液晶・半導体製造装置に好適に用いることができる。

## 【実施例】

## 【0099】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

## 【0100】

評価法

<クラック性>

成膜された基板を180度折り曲げて、表面にクラックや剥離が発生するかを目視により観察し、下記基準により評価する。

○：クラック、剥離の発生がない。

×：明らかなクラック、剥離がある。

## 【0101】

<表面粗さ(Ra)>

表面粗さ計（機種名：表面形状測定顕微鏡VF-7500、（株）キーエンス製）を用いて測定する。

## 【0102】

<密着性-1>

厚さ2mm、15mm×15mmのシートを用いて、JIS K5600の碁盤目テープ試験（1mm角/100目）に準拠して、密着性を測定する。

## 【0103】

<密着性-2>

ペンコットM5（旭化成工業（株）製）を用いて、厚さ2mm、10mm×20mmのシートのコーティング面を20回擦り、表面の剥離の状態を下記基準により評価する。

○：20回擦り後において剥離がなかった。

△：10～20回の擦りで剥離した。

×：10回未満の擦りで剥離した。

## 【0104】

<耐プラズマ性>

厚さ2mm、10mm×35mmのシート片を用いて、以下の条件で耐プラズマ性を測定する。ただし、コーティング膜で覆われていないシート側面がプラズマ照射による影響を受けないように、四フッ化エチレン樹脂製のシート（厚さ2mm、45mm×20mm）の中央部分をくり貫いて（10mm×35mm）作製した保護枠に、コーティング面を

上にしてシートをはめ込み、プラズマ照射を行う。

【0105】

(O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>プラズマ)

使用プラズマ照射装置: ICP高密度プラズマ装置 (株) サムコインターナショナル研究所製、MODEL RIE-101iPH)

照射条件:           ガス流量 . . . . . 16 SCCM  
                      圧力 . . . . . 20 mTorr  
                      出力 . . . . . 800 W  
                      照射時間 . . . . . 30 分

【0106】

(NF<sub>3</sub>プラズマ)

使用プラズマ照射装置: アストロンフッ素原子ジェネレーター AX7657-2  
(アステックス (ASTEX) 社製)

照射条件:           NF<sub>3</sub>/Ar . . . . . 1 SLM/1 SLM  
                      圧力 . . . . . 3 Torr  
                      照射時間 . . . . . 2 時間  
                      温度 . . . . . 150 °C

照射操作: プラズマ照射装置のチャンバー内の雰囲気安定させるために、チャンバー前処理として5分間かけて実ガス空放電を行なう。ついで被験サンプルを入れたアルミニウム製の容器をRF電極の中心部に配置し、上記の条件下でプラズマを照射する。

重量測定: ザートリウス (Sertorius)・GMBH製の電子分析天秤2006 MPE (商品名) を使用し、0.01 mgまで測定し0.01 mgの桁を四捨五入する。

表面粗度測定: 表面粗さ計 (機種名: 表面形状測定顕微鏡 VF-7500、(株) キーエンス製) を用いて測定する。

【0107】

(ショアA硬度)

ASTM D2240に準拠して、測定を行う。具体的には、高分子計器株式会社製アナログ硬さ計のA型を用いて測定を行う。

【0108】

(ショアD硬度)

ASTM D2240に準拠して、測定を行う。具体的には、高分子計器株式会社製アナログ硬さ計のD型を用いて測定を行う。

【0109】

参考例1

(フッ素ゴムシート (A) の作製)

含フッ素エラストマー (ダイエルパーフロ GA-105、ダイキン工業 (株) 製) と、パーヘキサ25B (日本油脂 (株) 製) とトリアリルイソシアヌレート (TAIC) (日本化成 (株) 製) と酸化アルミニウムとを重量比100/1/2/15で、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素系エラストマー組成物を得た。

【0110】

得られたフッ素系エラストマー組成物を、160 °Cで、7分間プレスして架橋を行なったのち、さらに、180 °Cのエアーオープン中で4時間かけてオープン架橋し、厚さが2 mmである100 mm×75 mmのフッ素ゴムシート (A) を得た。フッ素ゴムシート (A) の表面粗さ (Ra) は、0.18 μmであった。

【0111】

参考例2

(フッ素ゴムシート (B) の作製)

含フッ素エラストマー (ダイエルパーフロ GA-105、ダイキン工業 (株) 製) と、パーヘキサ25B (日本油脂 (株) 製) とトリアリルイソシアヌレート (TAIC) (日本化成 (株) 製) とポリイミド樹脂粉末UIP-S (宇部興産 (株) 製) とを重量比10



0/1/2/15で、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素系エラストマー組成物を得た。

#### 【0112】

得られたフッ素系エラストマー組成物を、160℃で、7分間プレスして架橋を行なったのち、さらに、180℃のエアオープン中で4時間かけてオープン架橋し、厚さが2mmである100mm×75mmのフッ素ゴムシート(B)を得た。フッ素ゴムシート(B)の表面粗さ(Ra)は、0.21μmであった。

#### 【0113】

##### 実施例1

参考例1で得られたフッ素ゴムシート(A)を、アルカリ超音波洗浄(45℃)1.5分、一般水道水超音波洗浄1.5分、一般水道水バブリング洗浄1.5分、純水超音波洗浄3分、純水バブリング洗浄1.5分、温純水洗浄 数分の順番で洗浄をした。洗浄後のフッ素ゴムシートを基材とし、その表面にイオンプレーティング装置(成膜条件:蒸発材料 Al、放電電流 50A、Ar流量 40SCCM、成膜圧力 0.25mTorr)を用いて、厚さ0.2μmのアルミニウムのコーティング膜を施した。

#### 【0114】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0115】

##### 実施例2

基材として、参考例2で得られたフッ素ゴムシート(B)を用いた以外は、実施例1と同様にし、厚さ0.2μmのアルミニウムのコーティング膜を施した。

#### 【0116】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0117】

##### 実施例3

参考例1で得られたフッ素ゴムシート(A)を、実施例1と同様の条件で洗浄し、洗浄後の基材の表面にイオンプレーティング装置(成膜条件:蒸発材料 Al、放電電流 40A、Ar流量 40SCCM、O<sub>2</sub>流量 100SCCM、成膜圧力 0.59mTorr)を用いて、厚さ0.2μmの酸化アルミニウムのコーティング膜を施した。

#### 【0118】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0119】

##### 実施例4

基材として、参考例2で得られたフッ素ゴムシート(B)を用いた以外は、実施例3と同様にし、厚さ0.2μmの酸化アルミニウムのコーティング膜を施した。

#### 【0120】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0121】

##### 実施例5

参考例1で得られたフッ素ゴムシート(A)を、実施例1と同様の条件で洗浄し、洗浄後の基材の表面を、イオンプレーティング装置内にて、ガス条件Ar/O<sub>2</sub>=40SCCM/100SCCMで、Al材料が蒸発しない放電電流(約30A)、約5分のプラズマアッシング処理をし、その後、イオンプレーティング法により(成膜条件:蒸発材料 Al、放電電流 40A、Ar流量 40SCCM、成膜圧力 0.26mTorr、加熱なし)、厚さ0.2μmのアルミニウムのコーティング膜を施した。

#### 【0122】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

## 【0123】

## 実施例 6

基材として、参考例2で得られたフッ素ゴムシート（B）を用いた以外は、実施例5と同様にし、厚さ0.2  $\mu\text{m}$ のアルミニウムのコーティング膜を施した。

## 【0124】

得られたコーティング膜を有するフッ素ゴムシートを用いて、密着性、クラック性、および所定の寸法にカットした物で耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

## 【0125】

## 比較例 1

参考例1で得られたフッ素ゴムシート（A）を用いて耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

## 【0126】

## 比較例 2

参考例2で得られたフッ素ゴムシート（B）を用いて耐プラズマ性の試験を行った。その結果を表1に示す。

## 【0127】

## 【表1】

表 1

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
ショアA硬度	77	76	77	76	77	76	77	76
密着性-1(個/100個)	2	6	4	7	0	0	—	—
密着性-2	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—
クラック性	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	—	—
酸素プラズマ性								
重量減少率(重量%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.93	2.29
表面粗度(Ra)	0.15	0.14	0.18	0.18	0.18	0.18	0.45	0.59
Ra値の変化	-0.03	-0.07	0.00	-0.03	0.00	-0.03	0.27	0.38
CF <sub>4</sub> プラズマ性								
重量減少率(重量%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.05	2.61
表面粗度(Ra)	0.13	0.14	0.17	0.18	0.18	0.20	0.41	0.57
Ra値の変化	-0.05	-0.07	-0.01	-0.03	0.00	-0.01	0.23	0.36
NF <sub>3</sub> プラズマ性								
重量減少率(重量%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.53	0.07
表面粗度(Ra)	0.15	0.15	0.18	0.17	0.18	0.19	0.62	0.22
Ra値の変化	-0.03	-0.06	0.00	-0.04	0.00	-0.02	0.44	0.01

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、表面コーティングされたシール材に関し、ゴム基材の持つ強度、硬度、シール性を保ちつつ、耐薬品性、耐プラズマ性、非粘着性を高めたシール材を提供する。

【解決手段】 ショアD硬度が75以下かつショアA硬度が40～100である軟質材料からなる基材の表面全体または一部に、金属、金属酸化物、金属チッ化物、金属炭化物およびその複合物からなる群より選ばれる1種以上の金属または金属化合物からなるコーティング膜を有するシール材である。

【選択図】 なし

特願 2003-392172

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏名

ダイキン工業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017085

International filing date: 17 November 2004 (17.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-392172  
Filing date: 21 November 2003 (21.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**